

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 10 OCT 2003  
WIPO PCT

EP03/08035

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 36 279.3

**Anmeldetag:** 8. August 2002

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Abtrennung von Veresterungskatalysator

**IPC:** C 07 C, B 01 J

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 2. September 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

LEBER

**BEST AVAILABLE COPY**

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung des Veresterungskatalysators aus einem rohen Weichmacherester, der durch Umsetzung einer Dicarbonsäuren mit C<sub>8</sub>- bis C<sub>13</sub>-Alkoholen erhalten wurde, durch Behandlung des Rohesters mit einer wäßrigen Alkali-Lösung bei Temperaturen im Bereich von 10 bis 100°C und anschließender Abtrennung der wäßrig-alkalischen, den hydrolysierten Veresterungskatalysator enthaltenden Phase, durch Schwerkraft-Phasenscheidung, dadurch gekennzeichnet, dass man den Rohester vor oder während der Phasentrennung mit einem Salz eines zwei- oder mehrwertigen Metalls oder Gemischen aus solchen Salzen behandelt.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Veresterungskatalysator eine lewis-saure Verbindung eines Elements der IV. Hauptgruppe oder der IV. Nebengruppe des periodischen Systems der Elemente verwendet.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Veresterungskatalysator eine Verbindung des Titans verwendet.
- 25 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Rohester vor der Schwerkraft-Phasenscheidung einen Gehalt an Dicarbonsäurehalbester-monosalz von 0,1 bis 5 Gew.-% aufweist.
- 30 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Salz eines zwei- oder mehrwertigen Metalls ein Calcium- oder Aluminiumsalz verwendet.
- 35 6. Verfahren nach Anspruch 5; dadurch gekennzeichnet, dass man ein Aluminiumsalz verwendet.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man das Aluminiumsalz in einer Menge von 0,05 bis 30 mmol pro Liter der wäßrig-alkalischen Phase einsetzt.

40

## Verfahren zur Abtrennung von Veresterungskatalysator

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung des Veresterungskatalysators aus einem rohen Weichmacherester, der durch Umsetzung einer Dicarbonsäuren mit C<sub>8</sub>- bis C<sub>13</sub>-Alkoholen erhalten wurde, durch Behandlung des Rohesters mit einer wäßrigen Alkali-Lösung bei Temperaturen im Bereich von 10 bis 100°C und anschließender Abtrennung der wäßrig-alkalischen, den hydrolysierten Veresterungskatalysator enthaltenden Phase, durch Schwerkraft-Phasenscheidung.

10 15 Phthalsäurediester und Adipinsäurediester sind wichtige Weichmacher für Kunststoffe, insbesondere PVC. Bei der Herstellung dieser Diester im industriellen Maßstab wird in der Regel Phthal-  
säureanhydrid bzw. Adipinsäure mit der ca. doppelten molaren Menge eines Alkohols in Gegenwart eines Veresterungskatalysators  
20 umgesetzt. Wichtige Vertreter der so erhältlichen Klasse der Phthalsäurediester und Adipinsäurediester sind jene Dialkylester, welche sich von den entsprechenden Alkanolen, beispielsweise Octanolen oder Nonanolen, ableiten. Als Veresterungskatalysatoren kommen dabei heutzutage meist lewis-saure Salze von Elementen der  
25 IV. Hauptgruppe oder der IV. Nebengruppe des periodischen Systems der Elemente zum Einsatz.

Bei Ende der Veresterungsreaktion wird der Veresterungskatalysator normalerweise durch Zugabe von Alkali zerstört. Hierzu verwendet man aus praktischen Erwägungen zumeist wäßrige Lösungen eines Alkalimetallhydroxids oder -carbonats. Die Hydrolyseprodukte des Veresterungskatalysators finden sich am Ende der Katalysatorzerstörung überwiegend in der wäßrigen Phase, welche dann abgetrennt wird.

35

Jedoch ist die Trennung von organischer Produktphase und alkalischer Wasserphase in der Praxis meist dadurch erschwert, dass sich am Ende der Katalysatorzerstörung eine Emulsionsschicht zwischen den beiden zu trennenden Phasen ausbildet.

40

Es wurde nunmehr festgestellt, dass diese Emulsionsschicht Hydrolyseprodukte des Katalysators sowie Alkalosalze von Halb-estern aus einem Mol Dicarbonsäure und einem Mol Veresterungskohol (im folgenden "Halbester" genannt) enthält. Die Emulsions-  
45 schicht enthält häufig auch noch beträchtliche Mengen Diester.

Die Halbester gehen zum einen zurück auf eine unvollständige Umsetzung des Monoesters mit dem Veresterungskalkohol. Zum anderen können sie auch aus Diester durch alkalische Hydrolyse bei der Zerstörung des Veresterungskatalysator mittels Alkali entstehen.

5

Mit längeren Verweilzeiten in üblichen Trennbehältern gelingt es in der Regel nicht, derartige Emulsionen zu brechen. Das hat zur Folge, dass die Emulsionen häufig bei der Phasentrennung teilweise in die organischen Phase gelangen und bei deren Aufarbeitung zu störenden Ablagerungen in den nachgeschalteten Anlagen-  
10 teilen der Weichmacherproduktion führen oder teilweise mit der wässrigen Phase abgeschieden werden, was zu Produktverlusten führt.

15 Gesucht war demnach ein Verfahren, derartige Emulsionen vor der Phasentrennung zu "brechen".

Dem Fachmann ist zur Erreichung dieses Zweckes bereits die Verwendung chemischer Mittel bekannt.

20

So beschreibt die DE-A 23 18 657 die zweistufige Zerstörung einer Öl-in-Wasser-Emulsion durch Einstellen eines pH-Wertes auf 2 bis 3 anhand von  $\text{FeCl}_3$  oder  $\text{AlCl}_3$ . Unmittelbar im Anschluss daran wird mit  $\text{NaOH}$  oder  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  neutralisiert.

25

Das tschechische Patent CS 274812 schlägt ebenfalls ein zweistufiges Verfahren vor, bei dem die Emulsion zunächst angesäuert und daraufhin mit einem mehrwertigen Salz, beispielsweise  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  oder  $\text{FeCl}_3$  behandelt wird.

30

Diese bekannten Verfahren setzen demnach jeweils voraus, dass die zu brechende Emulsion einen pH-Wert von deutlich unter 7 (saurer Bereich) aufweist.

35

Für die Anwendung auf das vorliegende technische Problem, nämlich eine Emulsion an der Grenzfläche zwischen einer organischen Produktphase und einer alkalischer Wasserphase eines Veresterungsrohproduktes zu zerstören, sind diese bekannten Verfahren umständlich und wenig wirtschaftlich.

40

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein in der Durchführung vereinfachtes und wirtschaftlicheres Verfahren zur Zerstörung von solchen Emulsionen bereit zu stellen, wie sie bei der alkalisch-wässrigen Hydrolyse der Katalysatoren im oben

45 genannten Herstellverfahren für Dicarbonsäurediester.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Abtrennung des Veresterungskatalysators aus einem rohen Weichmacherester, der durch Umsetzung einer Dicarbonsäuren mit C<sub>8</sub>- bis C<sub>13</sub>-Alkoholen erhalten wurde, gefunden, durch Behandlung des Rohesters mit einer wäßrigen Alkali-

5 Lösung bei Temperaturen im Bereich von 10 bis 100°C und anschließender Abtrennung der wäßrig-alkalischen, den hydrolysierten Veresterungskatalysator enthaltenden Phase, durch Schwerkraft-Phasenscheidung, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man den Rohester vor oder während der Phasentrennung mit einem Salz eines  
10 zwei- oder mehrwertigen Metalls oder Gemischen aus solchen Salzen behandelt.

Als Dicarbonsäuren kommen aromatische und aliphatische organische Dicarbonsäuren mit vorzugsweise 3 bis 12 Kohlenstoffatomen in Betracht. Besonders bevorzugt sind derartige Dicarbonsäuren mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Adipinsäure und Phthalsäure. An Stelle der Dicarbonsäuren können auch deren bei Veresterungsreaktionen in der Regel reaktiveren Derivate wie Anhydride, im Falle der Phthalsäure etwa das Phthalsäureanhydrid, oder die Säuredichloride zum Einsatz kommen.

Als Veresterungskohole kommen vorzugsweise Monoalkohole mit 6 bis 13 Kohlenstoffatomen zum Einsatz. Besonders bevorzugt sind verzweigte, unverzweigte oder Gemische aus verzweigten und unverzweigten Monoalkanolen mit 8 bis 11 Kohlenstoffatomen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders geeignet für die Zerstörung von Emulsionen, wie sie bei der Herstellung von Phthalsäure-di-C<sub>8</sub>-estern, Phthalsäure-di-C<sub>9</sub>-estern, Phthalsäure-di-C<sub>10</sub>-estern, Adipinsäure-di-C<sub>8</sub>-estern, Adipinsäure-di-C<sub>9</sub>-estern und Adipinsäure-di-C<sub>10</sub>-estern auftreten.

Als Veresterungskatalysator ist eine lewis-saure Verbindung eines Elements der IV. Hauptgruppe oder der IV. Nebengruppe des periodischen Systems der Elemente bevorzugt.

Bevorzugte Veresterungskatalysator-Metalle sind Zinn, Antimon, Titan oder Zirkonium; besonders bevorzugt ist Titan.

40 Bevorzugte Veresterungskatalysatoren sind die Halogenide, Alkoxylate und Alkoxy carbonylate der Veresterungskatalysator-Metalle, beispielsweise TiCl<sub>4</sub>, ZrCl<sub>2</sub>(Oethyl)<sub>2</sub>, ZrOCl<sub>2</sub>; besonders bevorzugt sind die Titanalkoxylate und insbesondere Ti(Oethyl)<sub>4</sub>, Ti(O-iso-Propyl)<sub>4</sub>, Ti(O-iso-Butyl)<sub>4</sub>.

Bezogen auf die zu veresterte Dicarbonsäure oder gegebenenfalls das Derivat der Dicarbonsäure werden in der Regel 0,001 bis 0,8, vorzugsweise 0,01 bis 0,08 Gew.-% des Veresterungskatalysators eingesetzt.

5

Die Herstellung der Dicarbonsäurediester unter Verwendung solcher Veresterungskatalysatoren ist dem Fachmann im Übrigen hinreichend geläufig (vgl. z.B. DE-A 1 945 359), so dass sich nähere Ausführungen hierzu erübrigen.

10

Nach erfolgter Umsetzung der Dicarbonsäure mit dem Veresterungsalkohol in Gegenwart des Veresterungskatalysators liegt in der Regel eine homogene Lösung des Veresterungskatalysators im überwiegend aus Diester bestehenden rohen Produktgemisch vor.

15

Zur Zerstörung des Veresterungskatalysators wird das Produktgemisch in der Regel mit einer 2- bis 10 Gew.-%-igen wäßrigen Alkalilösung wie Natronlauge oder einer wäßrigen Lösung von Kaliumcarbonat und Wasser behandelt. Dabei wird normalerweise so gearbeitet, dass am Ende das Phasenverhältnis der wäßrigen Phase zu der organischen Phase im Bereich von 0,1 : 1 bis 10 : 1 Gewichtsteile liegt.

Dem so erhaltenen Zweiphasensystem aus organischer Produktphase und wäßriger Phase werden, bezogen auf das Volumen der wäßrigen Phase, pro Liter 0,05 bis 30 mmol eines Salzes eines zwei- oder mehrwertigen Metalls oder eines Gemisches aus solchen Salzen zugesetzt.

30 Für das erfindungsgemäße Verfahren werden als Salze vorzugsweise verwendet: Halogenide, Sulfate, gemischte Halogenidsulfate und ternäre Alkalihalogenide und -sulfate von Eisen, Aluminium und Calcium beispielsweise Sulfate wie Aluminiumsulfate, z.B.

Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Eisensulfate, z.B. Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Chloride wie Aluminiumchlorid, Eisen(III)chlorid, Kalium-Aluminiumsulfate wie KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Calciumsalze wie Calciumoxid und Calciumchlorid. Besonders bevorzugt sind Calcium- und Aluminiumsalze, und hierunter sind die Aluminiumsalze ganz besonders bevorzugt.

40 Die Zugabe des Salzes oder des Gemisches von Salzen kann in Form einer Lösung, vorzugsweise in Wasser, oder als Feststoff erfolgen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Salz oder das Gemisch aus den Salzen dem Rohester während der Alkalibehandlung und/oder einer gegebenenfalls durchgeführten Wäsche zugesetzt.

5

Die Umsetzung der Metallsalzlösung wird im Allgemeinen bei einer Temperatur von 10 bis 120, vorzugsweise 40 bis 90°C und bei einem Druck von 0,5 bis 4 bar, vorzugsweise bei Normaldruck durchgeführt.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden, wobei es in der Regel besonders wirtschaftlich ist, dort kontinuierlich zu arbeiten, wo auch die Zerstörung des Veresterungskatalysators kontinuierlich durchgeführt wird. Entsprechende Überlegungen gelten für eine diskontinuierliche Arbeitsweise.

20 Vorzugsweise kommen als Mischvorrichtungen Rührbehälter in Betracht, die mit stufenlos regelbaren Getrieben ausgerüstet sind, beispielsweise Blattrührer, die eine homogene Durchmischung bewirken.

25 Die mittlere Verweilzeit in der Mischvorrichtung beträgt 0,5 bis 45 Minuten und bevorzugt 10 bis 20 Minuten.

25

Der Rohester hat vorzugsweise vor der Schwerkraft-Phasenscheidung einen Gehalt an Dicarbonsäurehalbester-monosalz von 0,1 bis 5 Gew.-%.

30 Bei der anschließenden Phasentrennung unter dem Einfluß der Schwerkraft können stehende Phasenscheider verwendet werden, da hier die Abtrennung der Feststoffe (z.B. Titanhydroxid) besonders einfach ist. Es können aber auch liegende Phasenscheider verwendet werden, da die Titanhydroxide rasch und vollständig in der 35 wäßrigen Phase sedimentieren und sich dabei normalerweise keine schwer auftrennbare feststoffhaltige Zwischenschicht aus Rohester, wäßriger Phase und Titanhydroxid-Partikel bildet.

40 Die Phasentrennzeiten liegen für die Flüssig/Flüssig-Trennung und für die Fest/Flüssig-Trennung in der Regel im Bereich von 5 bis 30 Minuten.

45 Die abgetrennte organische Phase, die im Wesentlichen aus dem Diester und unumgesetztem Veresterungskalkohol besteht, wird im Weiteren in dem Fachmann an sich bekannter Weise weiter gereinigt, etwa durch Ausdämpfen.

Die abgetrennte wäßrige Phase enthält normalerweise die Hauptmenge des Dicarbonsäurehalbester-monosalzes.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass 5 die Phasenscheidung in der Regel rasch und störungsfrei (ohne Ausbildung von feststoffhaltigen Zwischenschichten und Emulsionen) erfolgt.

Als besonderer Vorteil ist zu werten, dass die Weichmacherester 10 feststofffrei in die nachfolgenden Verfahrensstufen gelangen. Hierdurch können die Standzeiten der verwendeten Apparate auf das bis zu 10- bis 20-fache erhöht werden.

Die wirtschaftlichen Vorteile bei der Ausübung des erfindungsgemäßen Verfahrens im technischen Maßstab bestehen in einer Kapazitätserhöhung in den Verfahrensstufen der Rohesterbehandlung sowie in der Erhöhung der Verfügbarkeit und der Betriebssicherheit. Durch die Abnahme der Zahl der Reinigungsphasen werden die Wartungskosten der verwendeten Anlagen erheblich reduziert und die 20 Weichmacherester-Verluste verringert.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

25 180 g Diisononylphthalat-Rohester (hergestellt gemäß DE-A 197 21 347) wurden in einem Scheidetrichter mit 20 g Wasser und 0,4 Gew.-%, bezogen auf den Ansatz, des Mono-Natriumsalzes von Monoisononylphthalat 5 Minuten lang gründlich vermischt. Danach war 30 die Mischung milchig trübe, und eine Phasengrenze war nicht mehr erkennbar. Zu der Mischung wurden anschließend 3 Gew.-%, bezogen auf den Ansatz, einer 0,5 millimolaren wäßrigen Lösung von Aluminiumsulfat zugegeben und die gesamte Mischung erneut kräftig durchmischt. Nach zehnminütigem Stehenlassen war eine Phasengrenze zwischen den zwei unterschiedlichen trüben Phasen klar zu erkennen.

##### Beispiel 2

40 Eine stabile Emulsion aus einer Produktionsanlage mit 24 Gew.-% Wasser vom pH 9,8, 2,5 Gew.-% Isononanol und 73 Gew.-% Diisononylphthalat sowie 0,5 Gew.-% Mono-Natriumsalz von Monoisononylphthalat wurde mit 8 Gew.-%, bezogen auf den Ansatz, einer 0,5 millimolaren wäßrigen Lösung von Aluminiumsulfat versetzt und kräftig durchmischt. Nach zehnminütigem Stehenlassen war eine Phasengrenze zwischen den zwei unterschiedlichen Phasen klar zu erkennen.

## Beispiel 3

Drei Schütteltrichter (Schütteltrichter 1, 2 und 3) wurden mit je 25 ml Wasser und je 250 g Diisononylphthalat befüllt und in jeden

5 Scheidetrichter 0,2 g des Mono-Natriumsalzes von Monononylphthalat gegeben. Alle drei Schütteltrichter wurden danach kräftig durchgeschüttelt. Die Phasengrenze war danach verschwunden und es lag in allen drei Fällen eine stabile Emulsion vor. Es ging wie folgt weiter:

10

Schütteltrichter 1: Nach 1 h 30 min lag immer noch eine weiße Emulsion vor, nur hatten sich unten ca. 5 ml wässrige Phase abgeschieden.

15 Schütteltrichter 2: Es wurden 5 ml einer 10 mmolaren Calciumchlorid-Lösung zugesetzt, und der Inhalt des Schütteltrichters wurde erneut durchmischt. Nach 15 min bildeten sich im unteren Bereich größere Tropfen. Nach 1 h hatten sich 30 ml wässrige Phase abgeschieden. Oberhalb der Phasengrenze lag eine 8-10 mm dicke weiße

20 undurchsichtige Schicht vor, während die weitere organische Phase zwar eingetrübt, aber durchsichtig war. Nach 1 h 30 min war keine weitere Veränderung feststellbar.

Schütteltrichter 3: Es wurden 30 ml einer 10 mmolaren Calciumchlorid-Lösung zugesetzt und der Inhalt des Schütteltrichters wurde erneut durchmischt. Nach 15 min war eine deutliche Phasengrenze feststellbar. Nach 30 min hatten sich 55 ml wässrige Phase abgeschieden. Es lag eine scharfe Phasengrenze - ohne Andeutung einer Emulsion - vor.

30

35

40

45

## Verfahren zur Abtrennung von Veresterungskatalysator

## Zusammenfassung

5

Verfahren zur Abtrennung des Veresterungskatalysators aus einem rohen Weichmacherester, der durch Umsetzung einer Dicarbonsäuren mit C<sub>8</sub>- bis C<sub>13</sub>-Alkoholen erhalten wurde, durch Behandlung des Rohesters mit einer wäßrigen Alkali-Lösung bei Temperaturen im

10 Bereich von 10 bis 100°C und anschließender Abtrennung der wäßrige-alkalischen, den hydrolysierten Veresterungskatalysator enthaltenden Phase, durch Schwerkraft-Phasenscheidung, indem man den Rohester vor oder während der Phasentrennung mit einem Salz eines zwei- oder mehrwertigen Metalls oder Gemischen aus solchen Salzen

15 behandelt.

20

25

30

35

40

45

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**